

专题——智能涂层技术

高强度本征型自修复聚氨酯材料研究进展

王卓超^{1a}, 孙春强^{1a}, 姬栋超^{1a}, 王鹏飞², 杨磊³, 曹文鑫^{1a}, 朱嘉琦^{1a,1b}

(1.哈尔滨工业大学 a.复合材料与结构研究所 b.微系统与微结构制造教育部重点实验室, 哈尔滨 150080; 2.国营芜湖机械厂, 安徽 芜湖 241000;
3.哈尔滨工业大学 分析测试与计算中心, 哈尔滨 150001)

摘要: 聚氨酯 (PU) 是一类具有高柔韧性和耐久性的弹性体聚合物, 由多元醇与异氰酸酯通过加成聚合反应制备而成, 广泛应用于工业、电子产品、建筑、运输和医疗等领域。引入自修复性能可为 PU 的使用寿命提高和可回收性做出巨大贡献。然而自修复要求聚合物分子链具有较高的运动能力, 其引入往往会带来材料机械性能的下降, 导致高强度自修复 PU 制备一直面临挑战。汇总了近年来高强度本征型自修复 PU 材料研究的思路与成就, 总结了由多种相互作用力控制的自修复机制在平衡机械性能和可修复性的重要性。梳理了自修复 PU 的增强方式, 首先是最常用的纳米填料增强, 主要包括碳纳米管和石墨烯等碳基填料来提高自修复 PU 的力学性能; 其次是利用特殊的分子设计方式, 将富含氢键的基团引入侧链或主链中, 通过提高氢键的密度使 PU 表现出优异的机械性能, 实现高机械强度与高自愈合效率的共同突破; 最后是控制“微相分离”, 通过调节 PU 中的软基体与硬畴的分离程度, 平衡材料的机械性能和自修复能力, 获得高强度自修复 PU。在此基础上, 对目前各类增强方式存在的问题进行了对比和分析, 并对高强度本征型自修复 PU 的发展方向和前景做出了展望。

关键词: 聚氨酯; 本征型自修复; 高强度; 纳米填料增强; 微相分离

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)08-0001-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.001

Research Progress of High Strength Intrinsic Self-healing Polyurethane Materials

WANG Zhuo-chao^{1a}, SUN Chun-qiang^{1a}, JI Dong-chao^{1a}, WANG Peng-fei²,
YANG Lei³, CAO Wen-xin^{1a}, ZHU Jia-qi^{1a,1b}

收稿日期: 2022-05-31; 修订日期: 2022-07-29

Received: 2022-05-31; Revised: 2022-07-29

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年项目 (51625201); 国家自然科学基金重点项目 (52032004); 国家自然科学基金青年项目 (52102039); 黑龙江省重点研发计划项目 (GA21D001); 中国博士后科学基金面上项目 (2021M700036); 先进焊接与连接国家重点实验室开放基金 (AWJ-22Z04); 黑龙江省博士后面上基金 (LBH-220059)

Fund: National Science Fund for Distinguished Young Scholars (51625201); State Key Program of National Natural Science of China (52032004); National Youth Science Funds of China (52102039); Key Research and Development Program of Heilongjiang Province (GA21D001); China Postdoctoral Science Foundation (2021M700036); The Open Fund of State Key laboratory of Advanced Welding and Joining (AWJ-22Z04); Heilongjiang Postdoctoral Fund (LBH-220059)

作者简介: 王卓超 (1997—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为自修复聚氨酯。

Biography: WANG Zhuo-chao (1997-), Male, Doctoral candidate, Research focus: self-healing polyurethane material.

通讯作者: 曹文鑫 (1989—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为自修复及纳米材料。

Corresponding author: CAO Wen-xin (1989-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: self-healing and self-healing and nanomaterials.

通讯作者: 朱嘉琦 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为红外薄膜与晶体。

Corresponding author: ZHU Jia-qi (1974-), Male, Doctor, Professor, Research focus: infrared films and crystals.

引文格式: 王卓超, 孙春强, 姬栋超, 等. 高强度本征型自修复聚氨酯材料研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 1-14.

WANG Zhuo-chao, SUN Chun-qiang, JI Dong-chao, et al. Research Progress of High Strength Intrinsic Self-healing Polyurethane Materials[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 1-14.

(1. a. Center for Composite Materials and Structures, b. Key Laboratory of Micro-systems and Micro-structures Manufacturing, Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China; 2. State-owned Wuhu Machinery Factory, Anhui Wuhu 241000, China; 3. Research Center of Analysis and Measurement, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: Polyurethane (PU) is a type of elastomeric polymer with high flexibility and durability, which is prepared by addition polymerization of polyol and isocyanate. It is one of the most versatile engineering materials and is widely applied in industry, electronics, construction, transportation and medical fields. The introduction of self-healing properties provides a significant contribution to the improved service life and recyclability of PU. Nevertheless, self-healing requires polymer molecular chains with high motility, which often leads to degradation of the mechanical properties of the material, resulting in the preparation of high-strength self-healing PU has been a challenge. In recent years, a large number of scholars have carried out research work on this problem and achieved significant results, effectively promoting the progress of self-healing PU applications, yet there is no generalized report on its repair mechanism and material properties. This work summarizes the recent research experiences and achievements in the study of high-strength intrinsic self-healing PU materials, and summarizing the importance of self-healing mechanism controlled by multiple interaction forces in balancing mechanical properties and repairability. Sorting out the ways to enhance the self-healing PU, and the first one is nano-filler enhancement as most frequently used, mainly including carbon-based fillers such as carbon nanotubes and graphene to improve the mechanical properties of self-healing PU. Secondly, the introduction of hydrogen-rich groups into side chains or main chains by employing specific molecular design methods, making PU exhibit excellent mechanical properties by increasing the density of hydrogen bonds, and achieving a joint breakthrough of high mechanical strength and high self-healing efficiency. Finally, regulation of the "micro-phase separation", through regulating the degree of separation between the soft matrix and the hard domain in PU, the mechanical properties and self-healing ability of the material are balanced to obtain the high-strength self-healing PU. In addition, this review compares and analyses the current problems of various types of reinforcement methods, and provides an outlook of the development direction and application prospects of high-strength intrinsic self-healing PU.

KEY WORDS: polyurethane; intrinsic self-healing; high strength; nanofiller reinforcement; microphase separation

聚氨酯 (PU) 全称为聚氨基甲酸酯, 是主链上含有重复氨基甲酸酯基团的大分子化合物的统称, 由多元醇与异氰酸酯通过加成聚合反应制备而成, 是通用的工程材料之一。因具有高拉伸强度、耐磨性、耐腐蚀性、耐低温等优异性能, 广泛应用于涂料、电子、汽车工业、医疗用品和运动器材等领域^[1-2]。然而在加工、运输、储存和使用过程中, 内部和外部因素的综合影响往往会对材料造成微观或宏观损伤, 导致材料的力学性能下降, 依靠现有技术检测并修复其内部深处的裂缝极其困难^[2-4]。在日常使用过程中, 尤其是在结构件等较为关键的部位, PU 的微裂纹对部件稳定性的破坏通常是致命的。因此, 如果能快速准确地修复这些损伤, 将极大提高材料的稳定性, 提高材料寿命, 降低生产成本。“自修复”材料受到生物自愈合能力的启发, 可以在外界刺激下原位感知并自主修复受损伤的部位, 在过去的二十年里取得了显著进展, 是解决 PU 材料微裂纹问题的最佳思路。早期的自修复 PU 采用封装修复剂的方式实现自愈功能, 称为“外援型”自修复, 修复剂的封装包括 3 种类型: 微胶囊^[5-6]、中空纤维^[7-8]和微脉管^[9]。由于修复剂含量有限, 外援型自修复无法实现多损伤周期的修复, 也无法修复大尺寸的损伤。此外, 研究者发现若将可

逆动态反应引入到分子链内或链间, 当材料受到损伤之后, 通过施加外部刺激 (如温度^[10-12]、pH^[13-15]、可见光^[16-18]等) 引发可逆动态键解离, 可使分子链段具有“局部流动性”从而填补裂纹, 撤销刺激后动态可逆动态键重新键合, 材料即可完成对裂纹界面的修复。此类利用体系内动态作用力来修复损伤的 PU 材料被定义为本征型自修复 PU。

本征型自修复 PU 不需要额外加入修复剂, 其修复机理是利用材料内部结构含有的动态可逆化学键在断裂破损处完成可逆交换反应, 进而达到修复损伤的目的。本征型自修复 PU 的修复过程是一个典型的物理化学过程, 在这个过程中, 断裂的化学键需要找到对应的部分来重新形成新键, 而高分子聚合物链段则需要经历构象变化和扩散, 以达到新的平衡状态^[19]。与外援型自修复相比, 本征型自修复 PU 最大的优点在于其不依赖于外来的修复剂, 而是通过特殊合理的结构配方设计, 将可逆动态键引入到 PU 材料的结构中, 在材料破坏或损伤时发挥动态键的可逆作用。由于可逆键在理论上可以无限次正反转化, 因而制得的本征型自修复高分子材料也具有无限次的自修复能力^[20]。根据自身含有的可逆动态键的类型, 可以将本征型自修复高分子材料分为两大类: 动态共价键自修

复, 诸如 Diels-Alder (D-A) 键^[21-22]、二硫键^[23-24]、二硒键^[25-26]和亚胺键^[27]等可逆共价键; 动态非共价键自修复, 常见的有氢键^[28-29]、形状记忆辅助自愈^[30-32]、主客体相互作用^[32-33]和金属配位键配合^[29,34]等动态的相互作用。本征型自修复不需要外加修复剂, 仅依靠分子内或分子间的相互作用即可实现可逆同质修复, 具有能够进行多损伤周期修复、可修复全尺寸(完全断裂到微裂纹)裂纹等优点。因此, 本征型自修复 PU 是未来自修复 PU 研究的主流方向。

尽管本征型自修复 PU 拥有突出的亮点, 但材料的自愈效率与力学性能之间仍存在矛盾。从理论上讲, PU 的自修复能力由两方面决定: 首先是可逆动态键相互作用的效率, 这是材料自修复能力的基础; 其次则是高分子的链段迁移率, 高的迁移率可以保证足够的链段扩散和可逆动态键合充分进行。然而, PU 的增强与硬段含量及其聚集状态密切相关, 即“限制链段的运动”是高强度 PU 的基础^[35], 这显然不符合自修复对链段迁移率的要求。目前, 获得一种既具备显著的机械强度(通常认为自修复 PU 的抗拉强度超过 20 MPa, 同时还兼具一定的断裂伸长和韧性是一项极具挑战的工作^[36])又具有高自愈效率(自愈效率大于 80%)的 PU 仍存在以下难点: (1) 材料的力学性能与自修复能力存在分子设计上的冲突, 自修复功能的实现依赖于分子链段良好的运动能力与分子间存在的可逆作用, 因而导致自修复材料的机械性能普遍较弱, 如何协调两者的关系是阻碍高强度自修复 PU 进一步发展的关键因素; (2) 基于动态共价键的高分子材料虽然机械强度较高, 但其可逆化学键的动态性和分子链段流动差, 自修复条件往往较为极端, 难以在温和条件下实现自修复; (3) 尽管有部分学者提出了制备高强度自修复 PU 的方案, 但大多数仍处于实验室阶段, 普遍需要较复杂的生产工艺流程和较严苛的生产条件, 且存在原料价格昂贵等问题, 限制了高强度自修复 PU 的批量化生产和规模化应用; (4) 可逆动态键的键能通常比较低, 易于接受刺激解离与重新结合, 然而这也影响了 PU 的综合性能, 通常来说自修复 PU 的耐高温性、抗黄变性、耐磨性等实用性能都受到了不同程度的影响。近年来, 许多学者致力于平衡自修复 PU 的自愈能力和机械强度从而获得高强度的自修复 PU, 并且取得了不俗的成效。他们采取的手段可以分为 3 类: (1) 纳米材料已在许多科学领域引起了广泛重视, 添加纳米填料增强是提高自修复 PU 强度最常用的方案^[37-39]; (2) 分子的性能依赖于其结构, 引入特殊的分子可以设计出具有特定结构的高强度 PU, 从而实现提高强度的目的^[40-42]; (3) “微相分离”现象是 PU 材料综合性能优良的原因之一, 在自修复 PU 中通过不同分子配合产生合适的微相分离也可以显著提高其机械性能^[43,44]。上述内容只是对自修复 PU 增强方法

的简单归类总结, 而在实际应用中这 3 种方法的区别并不严格, 许多高强度 PU 材料是这三者共同作用的结果, 并不能将三者完全割裂。

PU 是一种广泛应用于生活中的重要工程材料, 自修复是其重要的发展方向, 相关研究已经初见成效。自修复 PU 可用于组织工程、细胞支架及再生医学等生物医学领域, 还可用于汽车轮胎和柔性电磁屏蔽等工业制造领域, 以及光学窗口防护和载人航天器制造等高精尖领域, 在航天、电子、仿生以及医学等方面具有广阔的应用前景。然而这也对自修复 PU 的机械性能和自愈合效率提出了更高的要求, 发展高强度本征型自修复 PU 迫在眉睫。关于本征型自修复 PU 自愈机理的探究已经有科研工作者进行了较为详细的讨论^[45-47], 但根据调查, 高强度自修复 PU 作为近年来增长迅猛的新研究趋势, 目前却没有关于其自愈合效率与机械强度平衡机制的具体综述。文中首先简要总结了近年来自修复 PU 领域的研究进展, 重点梳理了基于本征自修复 PU 的多种增强机制, 同时还为高强度本征型自修复 PU 指明了未来发展方向。

1 纳米填料增强自修复 PU

纳米填料增强一直是最有效、最直接的聚合物加工方式, 选用具有高强度、比表面积大、表面原子处于高度活化状态、与聚合物的界面相互作用强等特征的填料对自修复 PU 进行改性, 是提高其力学性能的一个思路。一方面, 纳米填料的均匀混入可以有效抑制银纹的产生及进一步扩张; 另一方面, 纳米填料与 PU 链段之间通过物理吸附或化学键合作用形成三维网状结构, 限制了链段迁移, 因此这种增强方式在一定程度上是以牺牲自修复性能为代价。然而, 某些填料对光、热、电、磁等能量的吸收速率明显强于 PU, 因此选择合适的纳米填料可以加快复合材料对能量的吸收速率, 拓宽 PU 对能量的吸收范围, 从而降低自修复所需的环境要求, 一定程度上解决目前高强度自修复 PU 面临的困境。

石墨烯是先进的碳材料, 具有优异的电学、光学和力学性能^[48-49], 其面内模量高达 1 TPa, 刚度可以达到钢的 100 倍以上。而在石墨烯被发现之前, 碳纳米管(CNTs)一直是人们用来提升复合材料性能的纳米填料之一, 其轴向模量高达 1 TPa, 但密度只有钢的 1/6。这 2 种材料通常被认为是复合材料的理想增强材料^[50], 采用碳基纳米填料进行增强是制造高强度自修复 PU 的一个思路。Pu 等^[51]利用多官能呋喃和马来酰亚胺单体之间的 D-A 反应制备了高度交叉的热交联网络聚合物 PUDA, 将其低温粉碎后倒入 CNTs 的乙醇溶液中, 利用静电吸附作用使 CNTs 包裹 PUDA 粉末, 最后进行模压成型。这种复合材料具有较好的机械性能, 抗拉强度可达 28 MPa, 同时

材料可以在电流或近红外光的刺激下利用动态 D-A 键快速、反复地愈合,损伤样的力学性能和导电性能最快可在电处理 20 s 内恢复到初始值。石墨烯在水介质或有机溶剂中容易重新堆积、聚集,难以在聚合物基体中分散,限制了其在聚合物中的应用^[52],因此 Wan 等^[53]采用与水亲和性更好的氧化石墨烯 (Go) 对水性 PU (WPU) 进行增强。他们采用溶液共混法制备了一系列自修复 WPU/Go 纳米复合材料。经过测试后发现,Go 质量分数为 2% 的纳米复合材料的抗拉强度达到了 27.1 MPa,与纯 WPU 相比提高了 47%,70 °C 下处理 2 h 后自修复效率可达 80%。Huang 等^[54]采用改进的电弧放电法制备了少层石墨烯 (FG),并将其与热塑性聚氨酯 (TPU) 通过机械混合的方式制成复合材料 FG-TPU。他们采取多种刺激方式对 FG-TPU 进行自修复试验,结果显示,质量分数为 3% 的 FG 对基体的增强效果最显著,复合材料的抗拉强度达到了 40 MPa。与传统自愈合高分子材料不同,该 FG-TPU 自修复材料除了增强力学性能外,还可以通过红外光、电、电磁波等多种方法进行反复愈合,愈合效率高达 98%。Roy 等^[55]和 Yang 等^[56]的研究表明,混合后的石墨烯 (G) 与 CNTs 可能相互纠缠、重叠、插入,自发形成三维 G-CNTs 结构,这个现象可以有效促进石墨烯和碳纳米管在聚合物中的分散,提高复合材料的力学性能。在此基础上, Li 等^[57]设计了 3 种不同的 G-CNT 三维异质结构制备方案,并对不同结构的 G-CNTs 增强 PU 复合材料在微波辐射下的力学性能和自愈性能进行了研究,其不同的制备方式及载荷传递机制如图 1 所示。3 种制备方案对 TPU 的力学性能均有大幅度提升,而将石墨烯与碳纳米管预先处理得到 G-CNTs 粉末,再将粉末分散于 TPU 溶液中获得 G+GNT/TPU 纳米复合材料具有最

佳的力学性能,其抗拉强度相较于纯 TPU 提高了 46.7%,达到了 61.9 MPa。得益于石墨烯和碳纳米管优异的导电性能,三维 G-CNTs 结构能够将微波磁场的能量以发热的形式传递给 TPU 基材,提高了 TPU 的自修复能力。经过微波辐射处理 40 s 后,受损的复合材料的抗拉强度甚至超过了原始试样的值,自修复效率达到了 105.1%~127.4%。Shen 等^[58]进一步探究了石墨烯与碳纳米管之间的质量比对 TPU 力学性能的影响,结果显示,在拉伸强度方面,与单一的石墨烯或碳纳米管增强 TPU 相比, G-CNT 之间形成的协同效应使 TPU 拉伸强度得到进一步提高,当石墨烯和 CNT 的质量比为 3:1 时, G-CNT/TPU 的抗拉强度较纯 PU 提高了 67%,较 G/TPU 提高了 18%,较 CNT/TPU 提高了 25%,复合材料的拉伸强度高达 70.6 MPa,自修复效率为 117%。

近年来,众多学者针对碳基纳米填料增强自修复 PU 进行了大量工作,取得了较为显著的成果。已经有不少案例在突破抗拉强度 20 MPa 的基础上达到了 80% 以上的自愈合效率,而利用纳米碳材料在红外光、电、电磁波等能量的特殊响应还简化了自修复 PU 的修复条件。同时,只要加入少量填料 (1%~4%) 即可对材料的力学性能产生显著影响,生产成本较低。但是,到目前为止,基于无机纳米填料掺杂的自修复弹性体研究较少,主要原因是无机填料与聚合物链段之间的交联作用不具备可逆性,导致这类材料的修复所需条件相对较为苛刻,体现在通常需要额外的刺激响应和更高的温度才能使其修复。其次,由于无机填料与高分子材料存在较大的物理性质差异,异物引入造成的有机相/无机相界面问题容易降低材料使用的稳定性。加入纳米填料往往会导致聚合物材料可见光透过率大幅下降,限制了其在透明器件领域的发展。

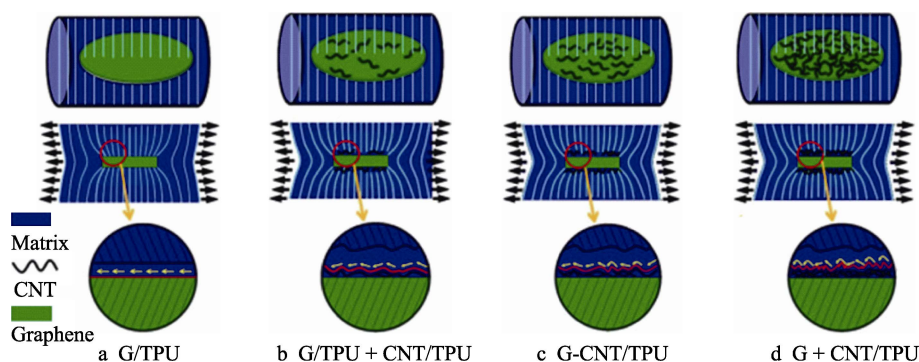


图 1 不同结构复合材料的载荷传递机制^[57]

Fig.1 Load transfer mechanisms of composites with different structures^[57]

2 特殊分子设计增强自修复 PU

PU 是以多元羟基化合物和多异氰酸酯为原料,经亲核加成聚合反应得到的含氨基甲酸酯基团的 (—NH—COO—) 聚合物。PU 具有灵活的分子设计

和功能化的优点,在大分子二元醇、二异氰酸酯和扩链剂中简单引入各种官能团即可实现软段和硬段的功能化^[59-61],这就为高强度自修复 PU 分子设计提供了广阔的空间。当化合物中的氢原子与电负性大的原子 X 共价键合,同时又靠近电负性大且半径小的原子 Y (例如氧或氮),在 X 与 Y 之间以氢为媒介,

会生成一种类似化学键的静电引力, 这种相互作用被称为氢键。在分子聚合物中, 氢键相较于共价键是一种较弱的相互作用力, 比共价键优先断裂, 在一定条件下又能快速重组, 从而可以赋予材料自修复能力。然而其键能仅为 5~30 kJ/mol, 导致该类自修复材料的机械强度低, 难以应用。有学者提出, 可以利用特殊的分子设计方式, 将富含氢键的基团引入侧链或主链中, 通过提高氢键的密度使 PU 表现出优异的机械性能, 达到高机械强度与高自愈合效率的共同突破。

多重网络结构最早是用于改善凝胶机械强度低的缺陷的一种常见设计策略。基于此, 科学家们发现从分子设计和结构设计出发, 在 PU 网络结构中引入 2 种及以上可逆动态共价键或非共价键, 通过协同效应能在一定程度上解决自修复材料强度和自修复性能无法兼得的难题。通过在侧链引入具有多倍氢键的基团, 可以构建双重高分子网络结构提高 PU 的交联程度, 起到显著的增强作用。Hu 等^[62]将 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮 (UPy) 官能化侧基引入 TPU 的硬段, 将动态二硫键嵌入主链中, 具体反应如图 2 所示。UPy 侧基之间的 4 个氢键相互作用作为超分子交联剂, 使 TPU 弹性体的力学性能得到改善, 抗拉强度高达 25 MPa, 韧性为 100 MJ/m³。同时, 悬垂侧链的增塑剂效应使其在热环境下具有与线性聚合物相媲美的高效愈合能

力, 100 °C 加热 2 h 自修复效率可达 92%。Xie 等^[63]引入双动态网络来制备 PU, 如图 3 所示, 该网络包含由 5-(2-羟乙基)-6-甲基-2-氨基嘧啶酮 (UPy) 形成的四重氢键的物理交联和由 D-A 键组成的共价交联。依靠双动态网络的协同作用, 所合成的聚氨酯 F₅₀U₅₀-PU 表现出较为优秀的机械性能, 其抗拉强度达到了 51.9 MPa。同时, 由于四重氢键和 D-A 键的动态特性, 所得聚合物表现出 91.2% 的高热诱导自修复效率。更重要的是, 这种 PU 可以通过热压工艺回收, 以恢复其初始机械性能和完整性。

除了在侧链上进行分子设计提高氢键数量的方法外, 将基团直接引入主链也是增强自修复 PU 的一个常用策略。Fan 等^[64]选用脲嘧啶酮 (UPy) 基团与具有良好微相形态的聚丙二醇 (PPG) 整合, 并与异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 进行加成反应, 将四重氢键引入主链结构中, 如图 4 所示。主链上的四重氢键诱导微相分离形成硬畴, 并进一步堆积聚集成微晶结构, 使 PU 在室温下具有较高的机械强度, 同时利用氢键的热可逆性实现 PU 的自修复。结果显示, 合成的 PPG₁₀₀₀-mUPy^{50%} 抗拉强度达到了 20.5 MPa, 韧性为 100.49 MJ/m³, 并具有较高的愈合效率, 80 °C 下处理 24 h 后, 抗拉强度恢复到原来的 93%。Li 等^[65]采用 2,6-吡啶二甲醇 (PDM) 作为扩链剂, 利用其吡啶环上的氮原子与氨基甲酸酯产生额外的氢键, 最终

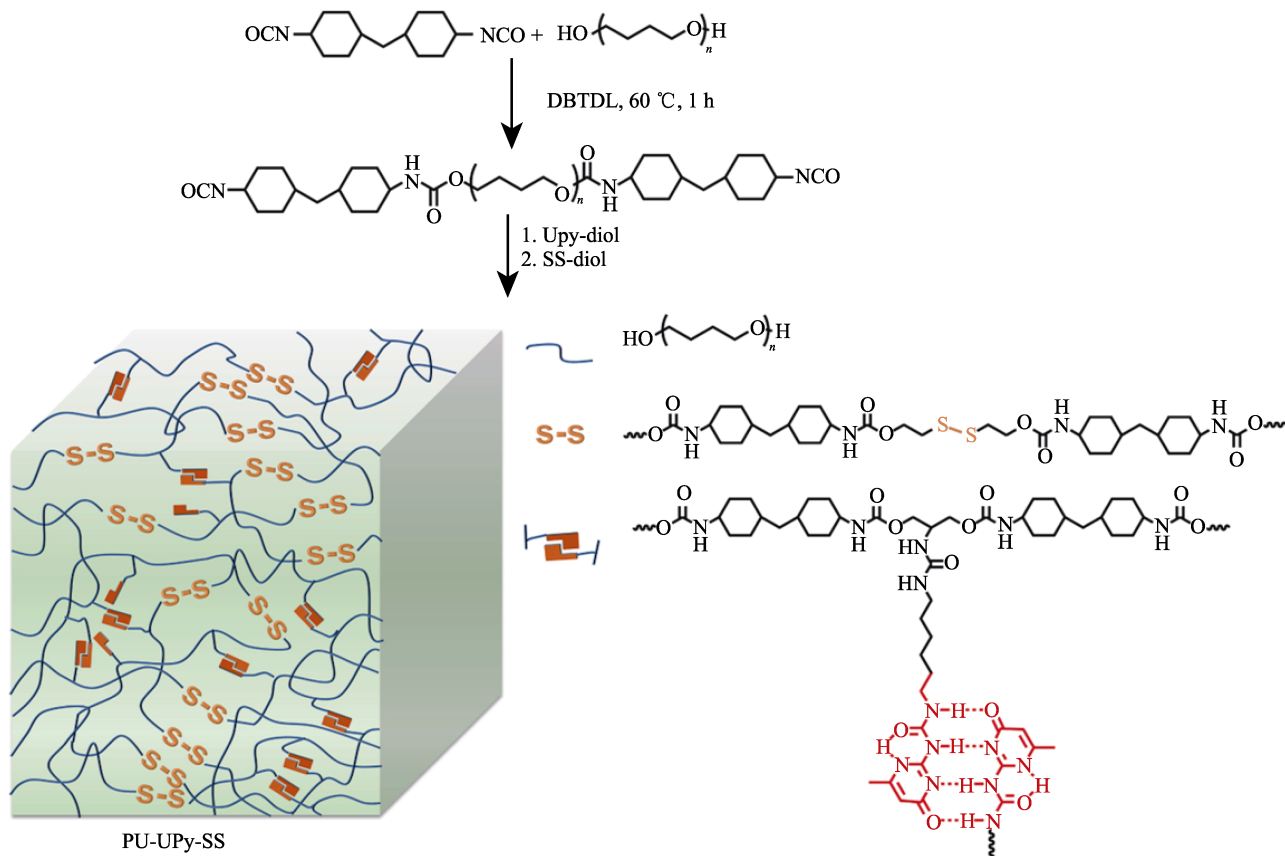
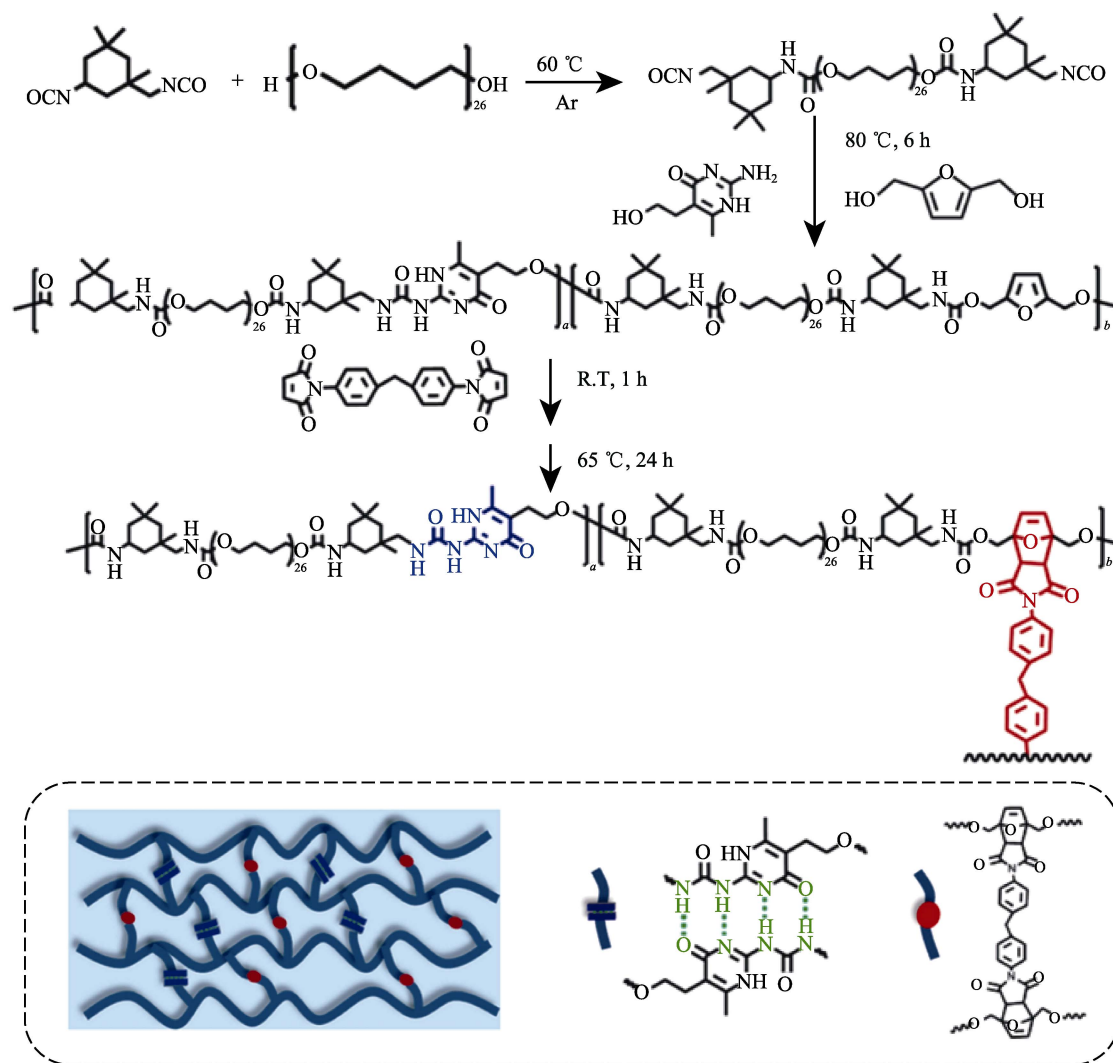


图 2 PU-UPy-SS 样品的合成路线及多重氢键示意图^[62]

Fig.2 Synthesis route of PU-UPy-SS sample and schematic diagram of multiple hydrogen bonds^[62]

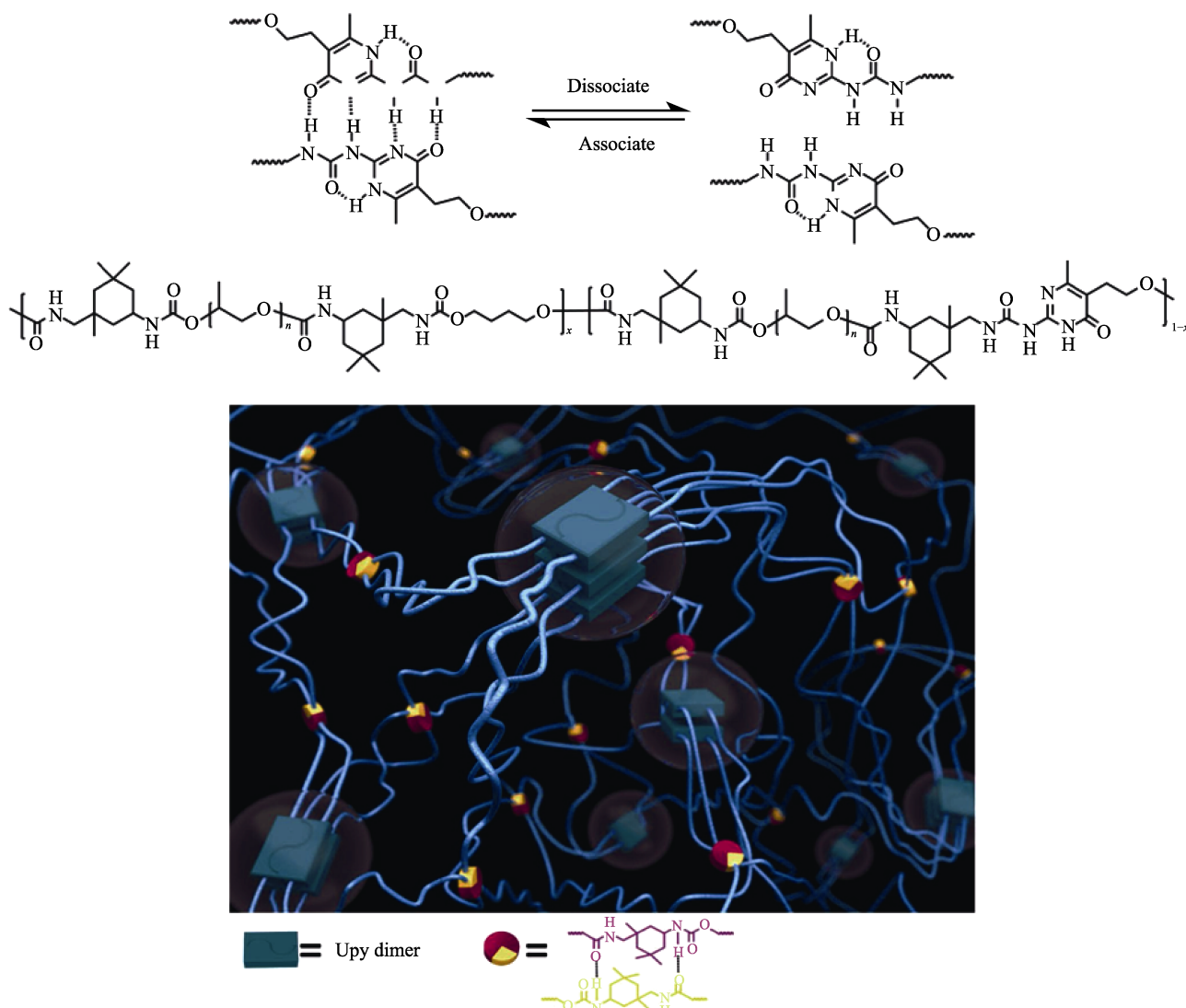
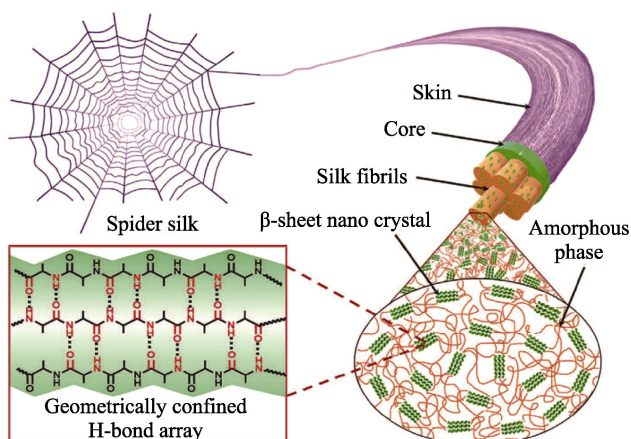
图3 双动态交联网络合成路线及其结构图^[63]Fig.3 Synthesis route and structure diagram of double dynamic crosslinking network^[63]

获得了抗拉强度为 29 MPa 的室温自修复 PU。Chen 等^[66]通过聚四氢呋喃 (PTMEG)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 和重氮烷基脲 (DU) 的简单聚合反应制备了新型超支化 PU 弹性体。DU 是一种同时含有氢键供体和受体的四元醇, 为系统提供了大量的氢键, 通过动态结合-离解有效地耗散拉伸能, 提高了材料的力学性能。结果显示, 合成的 PU 抗拉强度高达 57.4 MPa, 韧性可达 228 MJ/m³, 同时在 90 °C 下处理 10 h, 自修复效率能够达到 96.5%。Li 等^[67]受到强韧的蜘蛛丝启发, 选用己二酰肼 (AD) 作为扩链剂, 精心设计了酰氨基脲和氨基甲酸酯与柔性脂肪环间隔相连的氢键链段。这种氢键链段结合在软段链之间, 聚集形成类似于蜘蛛丝结构的几何排列规则的氢键阵列, 如图 5 所示, 充当牢固且可逆的交联和牺牲键, 赋予弹性体卓越的机械强度、可修复性和可回收性。该弹性体具有最高的抗拉强度, 极限工程应力达到了 75.6 MPa, 在 100 °C 下处理 36 h 自修复效率达到了 100%。切成小块后在 130 °C 下加压 5 MPa, 持续 0.5 h

后可恢复到原始状态, 表明其具备极佳的可回收性。

除了特殊的分子设计引入大量氢键来提高 PU 强度外, 还可以从结构设计入手, 通过特殊的交联剂将自修复 PU 线性交联结构转化为三维网络交联结构, 可以有效提高 PU 的强度。同时, 将动态可逆共价键引入到交联剂的结构中, 可以防止三维网络交联带来的链段迁移率问题, 在高强度的前提下保证其自愈合效率。Yang 等^[68]选用三氯氧磷为基体, 合成了三官能度的端呋喃磷酸-3(2-呋喃基)-磷酸酰胺 (TFP) 作为扩链剂, 并将其与马来酰亚胺封端的线性聚氨酯 (MPU) 预聚体结合, 制备高强度自修复聚氨酯 (MPUF), TFP 与 MPU 之间的 D-A 反应导致弹性体产生了额外的化学交联点, 同时在交联点附近还产生了大量氢键, 显著提高了材料的力学性能。结果显示, MPUF 的抗拉强度显著提高, 从纯 PU 的 14.84 MPa 提高到 37.11 MPa。得益于氢键和 D-A 反应的热可逆性, MPUF 仍保持较高的自修复能力, 自修复效率达到了 91.8%。

PU 的分子结构多样化, 各项性能可以通过改变

图 4 UPy 动态结合与解离示意图^[64]Fig.4 Schematic diagram of dynamic combination and dissociation of UPy^[64]图 5 蜘蛛丝结构及类蜘蛛丝结构聚氨酯的示意图^[67]Fig.5 Schematic diagram of spider silk structure and spider silk-like polyurethane^[67]

配方进行精准调控, 这为增强自修复 PU 提供了全新的思路。通过特殊分子设计将大量氢键引入到分子链中可以显著提高自修复 PU 的力学性能, 合成的 PU

弹性体抗拉强度均超过了 20 MPa, 最极限的案例甚至可以达到 75.6 MPa。同时, 材料的自修复能力没有受到过多影响, 自愈合效率都能达到 90%以上, 实现了高强度与高自修复效率的统一。尽管如此, 这些材料在实际使用过程中仍受到限制, 具体表现为其较为极端的自修复条件。不难看出, 含有大量氢键的自修复 PU 的修复温度阈值均在 100 °C 左右, 且修复时间普遍在 10 h 以上, 普通场景显然难以满足如此严苛的修复条件。通过分子结构设计将线性交联结构转化为三维网络交联结构的方式对自修复 PU 的强度提升明显, 但三官能度端呋喃扩链剂合成工艺较为复杂, 容易发生副反应导致目标分子产出率低, 间接提高了生产成本。

3 控制“微相分离”增强自修复 PU

PU 是多元醇、二及以上多官能度异氰酸酯和扩链剂通过加成聚合反应合成的。具有较低玻璃化转变

温度 (T_g) 的 PU 软段由多元醇构成, T_g 较高的硬段则由异氰酸酯和扩链剂组成[69-70]。通常情况下, 这 2 个热力学不相容的组分会产生微相分离的现象, 分别形成 PU 的软基体和“海岛”状分布于软基体中的硬畴。由于微观结构上的不均匀性, 与其他均聚弹性体相比 PU 具有更佳的韧性和抗撕裂性能[71]。通过调整软、硬段之间的比例, 可以获得所需的弹性模量和变形能力。“微相分离”现象是 PU 兼具柔韧性与强度的重要基础, 通过调节 PU 中的软基体与硬畴的分离程度, 可以平衡材料的机械性能和自修复能力, 获得高强度自修复 PU。控制微相分离的关键在于原料配比的把握, 对合成工艺没有特殊的要求。同时, 由于控制了硬畴的密度和体积, 这类材料往往具有较高的透明度, 适合用于透明柔性窗口器件、汽车车漆防护等领域。

Ying 等[72]选用端羟基聚丁二烯 (HTPB) 作为软段, 双(4-羟苯基)二硫醚作为扩链剂, 采用一步法合成了一种含多分散硬段、疏水软段和动态二硫键的聚氨酯 (BS-PU-3)。一步法合成的 BS-PU-3 中的硬段广泛而均匀地分布在软段中, 并在氢键作用下形成硬畴作为软段的网络交联节点, 如图 6 所示。在材料发生损伤时, 撕裂过程会被节点延迟甚至停止, 提高了材料的抗撕裂能力。结果显示, BS-PU-3 的韧性可达 27.5 MJ/m^3 , 并具有缺陷不敏感性。即使在标准的哑铃样品上人为制造一个 1 mm 的缺口 (总宽度的一半), 它仍然可以承受高达 324% 的拉伸应变。室温下的自修复速度达 $1.10 \text{ } \mu\text{m/min}$, 室温下修复 6 h 后的自修复效率达到 93% 。Wang 等[73]通过分子工程调节硬畴的排布方式, 将大量的脲基合并到大分子主链上相邻的软段聚合物链中, 使松散堆积的分层 PU/脲基氢键硬畴转变为以脲基氢键为主的紧密堆积硬畴。得益于异佛尔酮二胺 (IPDA) 改性二异氰酸酯的独特结构, 该硬畴具有高密度脲基氢键和相当多的不对称脂环, 合成的无色弹性体 PPGTD_{0.6}-IPDA_{1.0}-IPDI_{0.4} 表现出优异的机械性能, 同时保持动态适应性和自修复响应性。结果显示, PPGTD_{0.4}-IPDA_{1.0}-IPDI_{0.6} 弹性体的断裂伸长率可达 2970% , 即伸长至原来的 29 倍

还能保持不断, 抗拉强度达到了 33.4 MPa , 韧性高达 503 MJ/m^3 , 机械强度十分显著。同时弹性体还具有良好的自愈合能力, 在微量 (约 $2 \text{ } \mu\text{L}$) 的二甲基甲酰胺 (DMF) 的帮助下, 在室温环境中修复 12 h 被切断试样的力学性能恢复到了原来的 93% 。弹性体为无色高度透明, 样品的紫外-可见光谱在可见光范围显示出约 90% 的光学透过率。Liu 等[35]选用 2, 4-戊二酮二肟作为扩链剂, 利用氨基甲酸酯键的动态结合实现聚氨酯的自修复。选取非对称结构的 IPDI 作为硬段阻止了硬段之间的过度堆叠, 从而形成了较为松散且大体积的硬畴, 图 7 展示了不同组分聚氨酯的微相分离状态。这不仅有利于氢键和氨基甲酸酯键的热响应性动态交换, 而且还会在拉伸过程中耗散能量, 有助于软段 PTMEG 的应力诱导结晶。结果显示, 合成的 PDO-IP2.5 具有极高的拉伸强度 [$(29.5 \pm 0.9) \text{ MPa}$]、优良的韧性 [$(124.9 \pm 2.2) \text{ MJ/m}^3$]、杰出的断裂能量 (83.9 kJ/m^2) 和平衡的自愈合效率 (70°C 下处理 12 h, 抗拉强度可恢复至原来的 95.7%)。PDO-IP2.5 的另一个特点在于它的高透光率 (在 600 nm 处为 92%) 和抗老化性, 在 80°C 下老化 48 h, 其透光率几乎不变。

双硫键 (Disulfide Bonds) 也叫二硫键, 是一种重要的动态可逆化学键, 由于它可以在多种外界刺激下发生交换反应, 并且该交换反应的条件温和, 且易于调控, 因此被广泛应用于自修复 PU 的合成[74]。然而双硫键的键能较低, 往往导致这类自修复 PU 的强度难以达到使用要求。PU 中的硬畴在低于其 T_g 的温度下表现出较高的力学性能, 因此有学者从微相分离的角度, 尝试着将键能较低的双硫键锁定在硬畴中, 从而提高材料的强度。Lai 等[75]同样以 PTMEG 为软段, HMDI 和脂肪族二硫化物双(2-羟乙基)二硫醚 (HEDS) 为硬段合成了具有自修复能力的高强度 PU。大体积脂环异氰酸酯的高空间位阻导致分子链的不规则堆积, 阻止了体系结晶。如图 8 所示, 动态的二硫键位于 T_g 较高的硬畴中, 因此在低于硬畴 T_g 的温度下动态键会被锁定, 使弹性体具有良好的拉伸力学性能。结果显示, 自修复 PU 同时具有 25 MPa

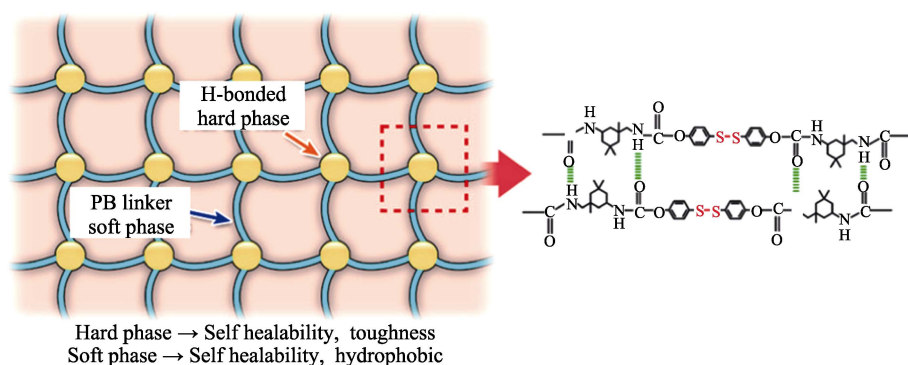


图 6 由硬畴和软基体构成的理想网络状结构[72]

Fig.6 An ideal network structure composed of hard domains and soft substrates[72]

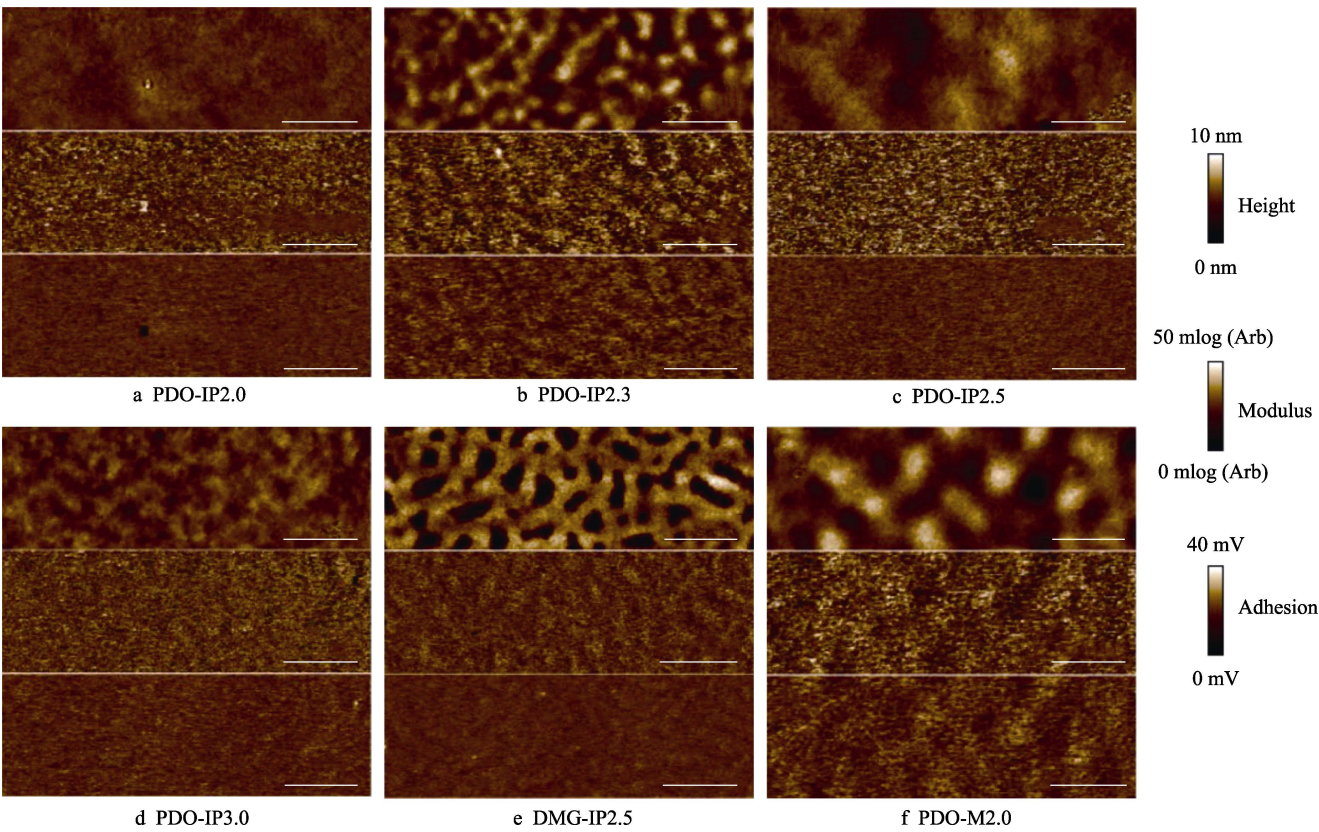


图 7 不同组分聚氨酯弹性体的 AFM 图像^[35]
Fig.7 AFM images of polyurethane elastomers with different components^[35]

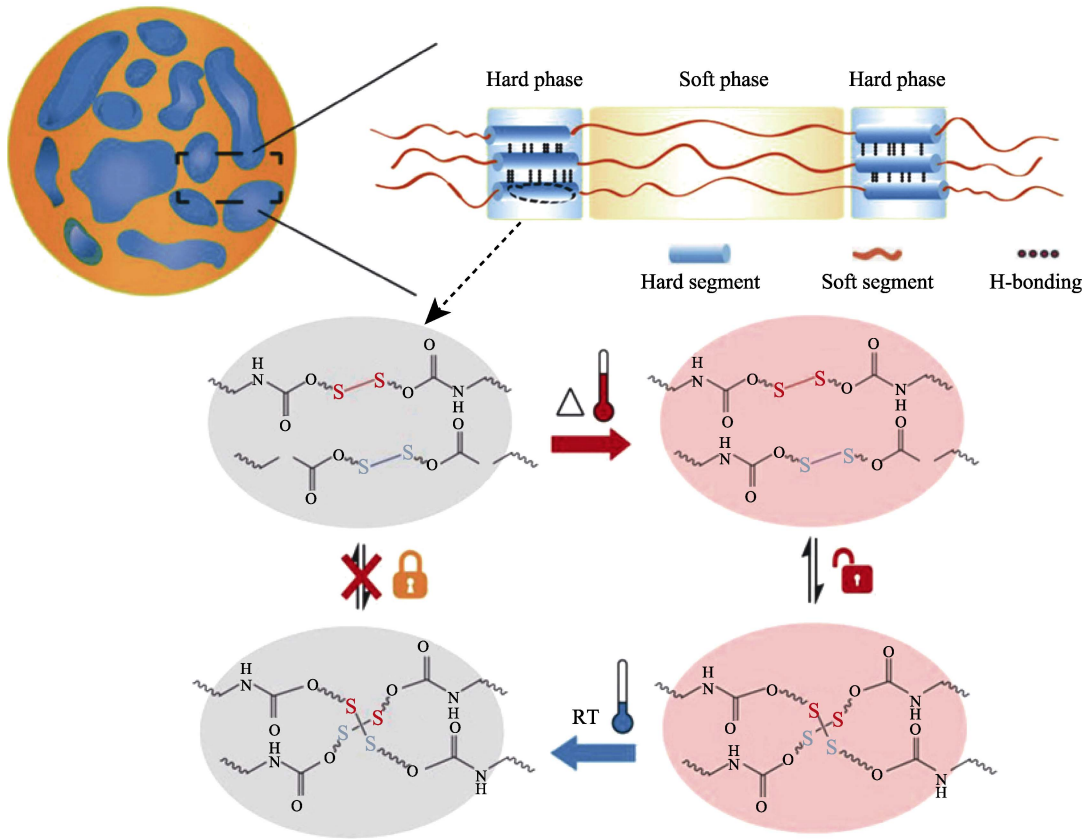


图 8 “相锁定”增强机制示意图^[75]
Fig.8 Schematic diagram of "phase locking" enhancement mechanism^[75]

的最大拉应力和超过 1 600%的高应变,表面划痕可在 60 s 内完全愈合,全切断样品在 70 °C 下 6 h 内愈合率达 85%以上。值得注意的是,通过控制微相分离,弹性体的硬畴比可见光的波长更小,材料的透明度与石英玻璃一样好,可见光透过率接近 100%。弹性体的快速愈合为高度透明的表面防护提供了新的途径,这种材料在精密光学透镜、柔性显示屏和汽车车漆防护等方面拥有巨大的应用前景。

“微相分离”是 PU 的重要结构特征,也是其在保持柔韧性的前提下还具有高强度的基础。合理控制微相分离可以最大程度提升 PU 的力学性能,是自修复 PU 的热点研究方向。通过分子工程控制微相中硬畴的尺寸和间距是提升自修复 PU 强度的有效方法,该方法不需要昂贵的特殊原料和繁琐的工艺路径,适合批量化生产。与此同时,通过对硬畴的精细控制还能对 PU 的透光率进行调控,获得可以媲美石英玻璃的透明弹性体,在未来精密光学器件制备与防护、柔性电子显示器件、高档汽车车漆防护、自修复航天器防护等领域有广阔的发展空间和巨大的市场潜力。相较于引入大量氢键增强的 PU,控制微相分离增强的自修复 PU 的修复条件更为温和(一般为 60~70 °C),修复时间也更短(6~12 h 内完成修复),但对于工程应用,实现上述修复条件仍然有一定难度,未来还需发展其他增强方式,力争实现室温自修复或超短时间(<1 h)修复。

4 其他增强方式

除了上述 3 种典型的增强方法外,本文还整理了其他的本征型自修复 PU 增强方式,可以为将来高强度自修复 PU 提供新的设计思路。Wan g 等^[41]设计合成了一种软段为聚己内酯(PCL)、扩链剂含有 D-A 动态键的新型 PU 弹性体(PUDA),结果显示,PUDA

弹性体不仅具有超高的机械强度,而且对宽划痕具有良好的愈合能力。该弹性体具有高达 32.88 MPa 的抗拉强度,使用手术刀在表面划出 80 μm 宽的划痕后在 110 °C 下加热 6 min 即可完全愈合。Ha 等^[76]通过控制不同分子量的聚碳酸酯二醇(PC),并在主链中加入动态二硫键,合成了具有良好力学性能的透明自愈合 PU 薄膜。结果显示,该自修复 PU 薄膜具有良好的自愈合能力,愈合率为 98%,同时力学性能也比较出色,断裂应力可达 26 MPa,断裂伸长率为 630%。Wang 等^[77]同样采用 PCL 作为软段,制备出了抗拉强度达到 41.8 MPa 的自修复 PU(SMPU),切断的样品在 45 °C 下加热 1 h,力学性能可恢复至原来的 86.3%。但该方法并没有在分子结构中引入动态共价键,而是通过调控软段与硬段比例形成特殊的半结晶结构带来的形状记忆能力进行自修复。Eom 等^[78]报道了一种聚碳酸酯型 TPU,该弹性体可在 35 °C 下实现自愈合,抗拉强度高达 43 MPa。TPU 的软段中含有大量无定形的羰基,阻碍了硬段堆叠,因此没有发生微相分离现象。TPU 通过氢键阵列的可逆无序/有序转变实现自修复与基体增强,在未受载荷作用时羰基上的氢键处于无序状态,促进链段的动态交换以实现自愈;在受到拉伸应力后氢键向有序阵列转变,材料的非晶相转变为晶体形态,从而在拉伸状态下观察到强韧性。聚酯型 PU 具有较优异的力学性能,这主要归功于其软段酯基的易结晶性。这也导致了聚酯型 PU 手感较差、柔韧度不够等缺点,同时酯基容易被水解,相较于聚醚型 PU 更易老化,因此逐渐被聚醚型 PU 所取代。本文对各种典型的本征型自修复 PU 的增强方案进行了简要总结,包括增强方式、抗拉强度、断裂伸长率、修复机理、修复条件和修复效率,具体如表 1 所示。

表 1 典型的本征型自修复 PU 的增强方案总结
Tab.1 Summary of enhancement schemes for typical intrinsic self-healing PUs

	Sample	Strengthen mode	Tensile strength/MPa	Elongation break/%	Mechanism of self-healing	Conditions for self-healing	Self-healing efficiency/%
Nanofiller	PUDA/CNTs ^[51]	CNTs	25.8	1 052	D-A reaction	Exert 20 V voltage for 180 s or 0.4 W/cm ² , infrared irradiation for 90 s	98
	FG-TPU ^[54]	FG	40		Photothermal conversion	0.4 W/cm ² , infrared irradiation for 15 s	99
	G+CNT/TPU ^[57]	G+CNTs	61.9	≈ 630	Microwave induced self-healing	2.45 GHz, 1 kW microwave treatment for 45 s	117.2
Special molecular design	PU-UPy2-S8 ^[62]	Hydrogen bond, supramolecular structure	25.2±0.7	1 463±32	Reversible disulfide bond	100 °C, 2 h	92
	F ₅₀ U ₅₀ -PU ^[63]	Hydrogen bond, supramolecular structure	51.9±0.2	930±20	D-A reaction	Placing at 130 °C for 1 h then placing at 65 °C for 24 h	91.2
	IPDI-SPU ₂₀₀₀ ^[67]	Hydrogen bond	75.6	1 520	Hydrogen bond	100 °C, 36 h	100

续表 1							
	Sample	Strengthen mode	Tensile strength/MPa	Elongation break/%	Mechanism of self-healing	Conditions for self-healing	Self-healing efficiency/%
Regulating microphase separation	PDO-IP2.5 ^[35]	Microphase regulation, stress induced crystallization	29.5±0.9	1 562±25	Reversible carbamate oxime ester bond	70 ℃, 12 h	95.7
	PUDS-6 ^[75]	Hard domain locked dynamic bond	25	1 600	Reversible disulfide bond	70 ℃, 6 h	>85
	MPUF3 ^[68]	Network cross-linking	37.11±1.9	702±7.0	D-A reaction	Placing at 120 ℃ for 4 h then placing at 65 ℃ for 12 h	91.8
Other enhancement methods	PUDA ^[41]	Polycaprolactone crystallization	32.88		D-A reaction	Placing at 60 ℃ for 1 h then placing at 120 ℃ for 3 h	113
	r-PUDS ^[76]	Polycarbonate crystallization	26	630	Reversible disulfide bond	70 ℃, 30 min	98
	C-IP-SS ^[78]	Stress induced hydrogen bond order transition	43	450	Reversible disulfide bond	35 ℃, 48 h	77

表 2 不同增强方案的优势与不足对比
Tab.2 The comparison of advantages and shortcomings between the different enhancement schemes

Enhancement method	Advantages	Disadvantages
Nanofiller	1. Simplified repair conditions by exploiting the special response of nanomaterials in infrared light, electricity, electromagnetic waves and other energies 2. Higher self-healing efficiency	1. Nanofillers are expensive which makes them unsuitable for industrial mass production 2. Nanofillers reduce the transmission of polymers, which limits their development in the field of transparent devices
Special molecular design	1. Significantly improve the mechanical properties of self-healing PU 2. Lower production cost	The conditions for self-repair tend to be challenging, requiring extremely high temperatures and extended repair times
Regulating microphase separation	1. Simple production process 2. Lower repair temperature and shorter repair time 3. High transmittance of the material, suitable for optical applications	1. Lower self-healing efficiency 2. Enhancement effect is not as effective as the other two methods

综合表 1 和前文对几种增强方案的分析不难发现, 这些增强自修复聚氨酯的方法都有各自的特点, 因此在表 2 中总结并分析了各种增强方法的优势与不足, 为开展高强度本征型自修复聚氨酯研究的相关学者提供参考。

5 结论

近年来, 本征自修复 PU 材料的研究得到快速发展, 但是实现产业化应用还有诸多限制, 其中最突出的问题是力学性能与自修复效率无法兼得。研究高强度自修复 PU 是自修复材料实现大规模工业化应用的重要方向, 然而目前还存在一系列问题, 比如: 自修复过程需要极高的热量触发, 修复阈值较高; 修复效率难以达到 100%, 无法恢复到损伤之前的程度; 现行工艺复杂, 原材料成本过高等。因此, 高强度本征型自修复 PU 材料未来的研究方向将主要集中

在: (1) 降低自修复过程的触发阈值, 使自修复过程能够在更温和的条件下进行; (2) 开发自修复效率更高的修复机制, 尽可能还原材料损伤前的状态; (3) 进一步发展“控制微相分离”增强的自修复 PU, 降低生产成本。

高强度本征型自修复 PU 材料在未来有巨大的应用潜力。在医疗行业中, 可用于植入人体的隔膜、气管套或医用软管等, 由于其强度高并具有自修复能力, 可以长时间存在于体内而不用频繁更换; 高强度自修复 PU 也可用于制备机械配件, 如各种密封圈、减震块、模具里衬以及胶辊等, 提高配件的使用稳定性, 延长使用寿命; 高强度自修复 PU 在矿业中也有很大的应用空间, 可以用于矿石筛网、输送带、输送管道内衬、弹性体实体轮等部件的制备; 具有光学透明性的自修复 PU 在精密光学透镜、柔性显示屏和汽车车漆防护等方面拥有广阔的应用前景。可以预见, 随着合成化学和超分子化学的发展, 高强度本征型自

修复 PU 材料将逐渐成为传统材料的理性替代品。

参考文献:

- [1] KIM J T, KIM B K, KIM E Y, et al. Synthesis and Properties of Near IR Induced Self-Healable Polyurethane/Graphene Nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(12): 3889-3896.
- [2] ZHONG Yi-ting, WANG Xin-ling, ZHENG Zhen, et al. Polyether-Maleimide-Based Crosslinked Self-Healing Polyurethane with Diels-Alder Bonds[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(19): 258.
- [3] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic Healing of Polymer Composites[J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794-797.
- [4] CHUNG C M, ROH Y S, CHO S Y, et al. Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(21): 3982-3984.
- [5] YE Zhan-peng, ZHANG Peng-sheng, ZHANG Jian-hua, et al. Novel Dual-Functional Coating with Underwater Self-Healing and Anti-Protein-Fouling Properties by Combining Two Kinds of Microcapsules and a Zwitterionic Copolymer[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 211-221.
- [6] BLAISZIK B J, CARUSO M M, MCILROY D A, et al. Microcapsules Filled with Reactive Solutions for Self-Healing Materials[J]. *Polymer*, 2009, 50(4): 990-997.
- [7] LI Jia-le, ZHANG Yu, ZHANG Sui, et al. Hyperbranched Poly (ionic liquid) Functionalized Poly (Ether Sulfone) Membranes as Healable Antifouling Coatings for Osmotic Power Generation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(14): 8167-8176.
- [8] CHEW N G P, ZHANG Yu-jun, GOH K, et al. Hierarchically Structured Janus Membrane Surfaces for Enhanced Membrane Distillation Performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 25524-25534.
- [9] LAI Jian-cheng, LI Lan, WANG Da-peng, et al. A Rigid and Healable Polymer Cross-Linked by Weak but Abundant Zn(II)-Carboxylate Interactions[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2725.
- [10] HE Chang-fei, SHI Shao-wei, WANG Dong, et al. Poly (Oxime-Ester) Vitrimers with Catalyst-Free Bond Exchange[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(35): 13753-13757.
- [11] BODE S, ZEDLER L, SCHACHER F H, et al. Self-Healing Polymer Coatings Based on Crosslinked Metallo-supramolecular Copolymers[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(11): 1634-1638.
- [12] WILLIAMS G, TRASK R, BOND I. A Self-Healing Carbon Fibre Reinforced Polymer for Aerospace Applications[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, 38(6): 1525-1532.
- [13] WU Meng, CHEN Jing-si, HUANG Wei-juan, et al. Injectable and Self-Healing Nanocomposite Hydrogels with Ultrasensitive PH-Responsiveness and Tunable Mechanical Properties: Implications for Controlled Drug Delivery[J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21(6): 2409-2420.
- [14] KROGSGAARD M, BEHRENS M A, PEDERSEN J S, et al. Self-Healing Mussel-Inspired Multi-pH-Responsive Hydrogels[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(2): 297-301.
- [15] DENG C C, BROOKS W L A, ABBOUD K A, et al. Boronic Acid-Based Hydrogels Undergo Self-Healing at Neutral and Acidic pH[J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4(2): 220-224.
- [16] JI Shao-bo, CAO Wei, YU Ying, et al. Dynamic Diselenide Bonds: Exchange Reaction Induced by Visible Light without Catalysis[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(26): 6781-6785.
- [17] BIYANI M V, FOSTER E J, WEDER C. Light-Healable Supramolecular Nanocomposites Based on Modified Cellulose Nanocrystals[J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(3): 236-240.
- [18] LING Jun, RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qiu. Photo-Stimulated Self-Healing Polyurethane Containing Dihydroxyl Coumarin Derivatives[J]. *Polymer*, 2012, 53(13): 2691-2698.
- [19] WOOL R P, O'CONNOR K M. A Theory Crack Healing in Polymers[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(10): 5953-5963.
- [20] 郝树杰, 贾普友, 周永红, 等. 本征型自修复聚氨酯材料的研究进展[J]. *中国塑料*, 2019, 33(5): 121-129.
- [21] HAO Shu-jie, JIA Pu-you, ZHOU Yong-hong, et al. Research Progress in Intrinsic Self-Repairing Polyurethane Materials[J]. *China Plastics*, 2019, 33(5): 121-129.
- [22] BERG L G, AUSTIN B, BOWMAN C N. Scaffolded Thermally Remendable Hybrid Polymer Networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(9): 1477-1485.
- [23] LIU Ying-ling, CHUO T W. Self-Healing Polymers Based on Thermally Reversible Diels-Alder Chemistry[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(7): 2194-2205.
- [24] MARTIN R, REKONDO A, RUIZ DE LUZURIAGA A, et al. The Processability of a Poly(Urea-Urethane) Elastomer Reversibly Crosslinked with Aromatic Disulfide Bridges[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(16): 5710-5715.
- [25] XU Wei-min, RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qiu. Sunlight Driven Self-Healing, Reshaping and Recycling of a Robust, Transparent and Yellowing-Resistant Polymer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(27): 10683-10690.
- [26] JI Shao-bo, CAO Wei, YU Ying, et al. Visible-Light-Induced Self-Healing Diselenide-Containing Polyurethane Elastomer[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(47): 7740-7745.
- [27] IRIGOYEN M, FERNÁNDEZ A, RUIZ A, et al. Diselenide Bonds as an Alternative to Outperform the Efficiency of Disulfides in Self-Healing Materials[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2019, 84(7): 4200-4210.
- [28] WANG Peng, YANG Lei, DAI Bing, et al. A Self-Healing

- Transparent Polydimethylsiloxane Elastomer Based on Imine Bonds[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 123: 109382.
- [28] KIM Y J, HUH P H, KIM B K. Synthesis of Self-Healing Polyurethane Urea-Based Supramolecular Materials[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2015, 53(7): 468-474.
- [29] SHAO Chang-you, CHANG Huan-liang, WANG Meng, et al. High-Strength, Tough, and Self-Healing Nanocomposite Physical Hydrogels Based on the Synergistic Effects of Dynamic Hydrogen Bond and Dual Coordination Bonds[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 28305-28318.
- [30] WAN Ting, CHEN Da-jun. Synthesis and Properties of Self-Healing Waterborne Polyurethanes Containing Disulfide Bonds in the Main Chain[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(1): 197-207.
- [31] WANG Lun-tao, DENG Le-ping, ZHANG Da-wei, et al. Shape Memory Composite (SMC) Self-Healing Coatings for Corrosion Protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 97: 261-268.
- [32] YANG Q, WANG P, ZHAO C, et al. Light-Switchable Self-Healing Hydrogel Based on Host-Guest Macro-Crosslinking[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38(6): 1738.
- [33] NAKAHATA M, TAKASHIMA Y, HARADA A. Highly Flexible, Tough, and Self-Healing Supramolecular Polymeric Materials Using Host-Guest Interaction[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37(1): 86-92.
- [34] ZHENG Qi-feng, MA Zhen-qiang, GONG Shao-qin. Multi-Stimuli-Responsive Self-Healing Metallo-Supramolecular Polymer Nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(9): 3324-3334.
- [35] LIU Xing-jiang, LIU Xin, LI Wen-juan, et al. Engineered Self-Healable Elastomer with Giant Strength and Toughness via Phase Regulation and Mechano-Responsive Self-Reinforcing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128300.
- [36] SOMARATHNA H M C C, RAMAN S N, MOHOTTI D, et al. The Use of Polyurethane for Structural and Infrastructural Engineering Applications: A State-of-the-Art Review[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 190: 995-1014.
- [37] WANG Hui, XU Jun-huai, DU Xiao-sheng, et al. A Self-Healing Polyurethane-Based Composite Coating with High Strength and Anti-Corrosion Properties for Metal Protection[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 225: 109273.
- [38] YANG Shi-wen, DU Xiao-sheng, DU Zong-liang, et al. Robust, Stretchable and Photothermal Self-Healing Polyurethane Elastomer Based on Furan-Modified Polydopamine Nanoparticles[J]. *Polymer*, 2020, 190: 122219.
- [39] 高飞龙, 李永存, 栾云博, 等. 不同石墨烯-碳纳米管杂化体系对热塑性聚氨酯复合材料力学和自修复性能的增强机制[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(4): 832-840.
- GAO Fei-long, LI Yong-cun, LUAN Yun-bo, et al. Enhancement Mechanisms of Mechanical and Self-Healing Properties of Thermoplastic Polyurethane Composites Induced by Different G-CNT Hybridization Systems[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(4): 832-840.
- [40] LEE D W, KIM H N, LEE D S. Design of Azomethine Diols for Efficient Self-Healing of Strong Polyurethane Elastomers[J]. *Molecules*, 2018, 23(11): 2928.
- [41] WANG Zheng-yue, ZHOU Jian-ping, LIANG Hong-bo, et al. A Novel Polyurethane Elastomer with Super Mechanical Strength and Excellent Self-Healing Performance of Wide Scratches[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 149: 2569.
- [42] LIANG Zhao-peng, HUANG Dong-ao, ZHAO Lei, et al. Self-Healing Polyurethane Elastomer Based on Molecular Design: Combination of Reversible Hydrogen Bonds and High Segment Mobility[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31(2): 683-694.
- [43] XU Yu-run, CHEN Da-jun. Self-Healing Polyurethane/Attapulgite Nanocomposites Based on Disulfide Bonds and Shape Memory Effect[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 195: 40-48.
- [44] ZHANG Chao-qun, LIANG Hai-yan, LIANG Dun-sheng, et al. Renewable Castor-Oil-Based Waterborne Polyurethane Networks: Simultaneously Showing High Strength, Self-Healing, Processability and Tunable Multishape Memory[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(8): 4289-4299.
- [45] 李海燕, 张丽冰, 王俊. 本征型自修复聚合物材料研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(7): 1549-1554.
- LI Hai-yan, ZHANG Li-bing, WANG Jun. Research Progresses in Intrinsic Self-Healing Polymer Materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(7): 1549-1554.
- [46] JI L W, GYEONG O H, HO C S. A Brief Review of Self-Healing Polyurethane Based on Dynamic Chemistry[J]. *Macromolecular Research*, 2021, 29(10): 649-664.
- [47] AGUIRRESAROBÉ R H, NEVEJANS S, RECK B, et al. Healable and Self-Healing Polyurethanes Using Dynamic Chemistry[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 114: 101362.
- [48] WEI Jing, ZANG Zhi-gang, ZHANG Yu-bo, et al. Enhanced Performance of Light-Controlled Conductive Switching in Hybrid Cuprous Oxide/Reduced Graphene Oxide ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$) Nanocomposites[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(5): 911-914.
- [49] ZANG Zhi-gang, ZENG Xiao-feng, WANG Ming, et al. Tunable Photoluminescence of Water-Soluble AgInZnS -Graphene Oxide (GO) Nanocomposites and Their Application In-Vivo Bioimaging[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 1179-1186.
- [50] ROUMELI E, PAVLIDOU E, BIKIARIS D, et al.

- Microscopic Observation and Micromechanical Modeling to Predict the Enhanced Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Crosslinked High Density Polyethylene[J]. Carbon, 2014, 67: 475-487.
- [51] PU Wu-li, FU Dai-hua, WANG Zhan-hua, et al. Realizing Crack Diagnosing and Self-Healing by Electricity with a Dynamic Crosslinked Flexible Polyurethane Composite[J]. Advanced Science, 2018, 5(5): 1800101.
- [52] LJUBIC D, SRINIVASAN M, SZOSZKIEWICZ R, et al. Surface Modified Graphene/Single-Phase Polyurethane Elastomers with Improved Thermo-Mechanical and Dielectric Properties[J]. European Polymer Journal, 2015, 70: 55-65.
- [53] WAN Ting, CHEN Da-jun. Mechanical Enhancement of Self-Healing Waterborne Polyurethane by Graphene Oxide[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 121: 73-79.
- [54] HUANG Lu, YI Ning-bo, WU Ying-peng, et al. Multichannel and Repeatable Self-Healing of Mechanical Enhanced Graphene-Thermoplastic Polyurethane Composites[J]. Advanced Materials, 2013, 25(15): 2224-2228.
- [55] ROY S, SRIVASTAVA S K, PIONTECK J, et al. Mechanically and Thermally Enhanced Multiwalled Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Filled Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2015, 300(3): 346-357.
- [56] YANG Zhi-bin, LIU Ming-kai, ZHANG Chao, et al. Carbon Nanotubes Bridged with Graphene Nanoribbons and Their Use in High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(14): 3996-3999.
- [57] LI Yong-cun, GAO Fei-long, XUE Zhi-cheng, et al. Synergistic Effect of Different Graphene-CNT Heterostructures on Mechanical and Self-Healing Properties of Thermoplastic Polyurethane Composites[J]. Materials & Design, 2018, 137: 438-445.
- [58] 申亚茹, 栾云博, 李永存, 等. 微波调控石墨烯-碳纳米管协同增强聚氨酯损伤自修复研究[J]. 高分子学报, 2017(4): 624-632.
- SHEN Ya-ru, LUAN Yun-bo, LI Yong-cun, et al. Investigation on the Self-Healing of Damage on Polyurethane Synergistically Reinforced by Graphene-Carbon Nanotube under Microwave Radiation[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017(4): 624-632.
- [59] CHOI J, MOON D S, JANG J U, et al. Synthesis of Highly Functionalized Thermoplastic Polyurethanes and Their Potential Applications[J]. Polymer, 2017, 116: 287-294.
- [60] CHOI J, MOON D S, RYU S G, et al. N-Chloro Hydantoin Functionalized Polyurethane Fibers Toward Protective Cloth Against Chemical Warfare Agents[J]. Polymer, 2018, 138: 146-155.
- [61] ZHANG Ze-ping, RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qiu. Mechanically Robust, Self-Healable, and Highly Stretchable “Living” Crosslinked Polyurethane Based on a Reversible C C Bond[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(11): 1706050.
- [62] HU Jin, MO Rui-bin, JIANG Xiang, et al. Towards Mechanical Robust yet Self-Healing Polyurethane Elastomers via Combination of Dynamic Main Chain and Dangling Quadruple Hydrogen Bonds[J]. Polymer, 2019, 183: 121912.
- [63] XIE Hao-pu, LIU Xiang-dong, SHENG De-kun, et al. Novel Titin-Inspired High-Performance Polyurethanes with Self-Healing and Recyclable Capacities Based on Dual Dynamic Network[J]. Polymer, 2021, 230: 124096.
- [64] FAN Cheng-jie, HUANG Zi-chun, LI Bei, et al. A Robust Self-Healing Polyurethane Elastomer: From H-Bonds and Stacking Interactions to Well-Defined Microphase Morphology[J]. Science China Materials, 2019, 62(8): 1188-1198.
- [65] LI Yu-han, LI Wen-juan, SUN Ai-ling, et al. A Self-Reinforcing and Self-Healing Elastomer with High Strength, Unprecedented Toughness and Room-Temperature Repairability[J]. Materials Horizons, 2021, 8(1): 267-275.
- [66] CHEN Xing-xing, ZHONG Qian-yun, CUI Chen-hui, et al. Extremely Tough, Puncture-Resistant, Transparent, and Photoluminescent Polyurethane Elastomers for Crack Self-Diagnose and Healing Tracking[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(27): 30847-30855.
- [67] LI Ze-quan, ZHU You-liang, NIU Wen-wen, et al. Healable and Recyclable Elastomers with Record-High Mechanical Robustness, Unprecedented Crack Tolerance, and Superhigh Elastic Restorability[J]. Advanced Materials, 2021, 33(27): e2101498.
- [68] YANG Shi-wen, WANG Shuang, DU Xiao-sheng, et al. Mechanically Robust Self-Healing and Recyclable Flame-Retarded Polyurethane Elastomer Based on Thermoreversible Crosslinking Network and Multiple Hydrogen Bonds[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123544.
- [69] ZHANG Li-sheng, HUANG Miao-ming, YU Rui-lei, et al. Bio-Based Shape Memory Polyurethanes (Bio-SMPUs) with Short Side Chains in the Soft Segment[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(29): 11490-11498.
- [70] ZHANG Li-sheng, SHAMS S S, WEI Yan-ping, et al. Origin of Highly Recoverable Shape Memory Polyurethanes (SMPUs) with Non-Planar Ring Structures: A Single Molecule Force Spectroscopy Investigation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(47): 20010-20016.
- [71] WANG Si-hong, OH J Y, XU Jie, et al. Skin-Inspired Electronics: An Emerging Paradigm[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(5): 1033-1045.